This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN

ACCESSION NUMBER:

1988:591050 CAPLUS Full-text

DOCUMENT NUMBER:

109:191050

TITLE:

Crosslinkable oligomers

INVENTOR(S):

Lubowitz, Hyman R.; Sheppard, Clyde H.

PATENT ASSIGNEE(S):

Boeing Co., USA

SOURCE:

Eur. Pat. Appl., 20 pp.

CODEN: EPXXDW

DOCUMENT TYPE:

Patent English

LANGUAGE:

English 27

FAMILY ACC. NUM. COUNT:

PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	A2		EP 1988-100075	19880105
EP 277476 R: CH, DE,	A3 FS FR	19910925 GB TT	I.I SF	
US 5210213	A A		US 1987-605	19870105
IL 85014	A1	19920906	IL 1988-85014	19880101
JP 01006258	A2	19890110	JP 1988-595	19880105 <
PRIORITY APPLN. INFO	.:		US 1984-576790 B2 US 1984-651826 B2 US 1984-673229 A2 US 1985-726258 B2	19811113 19830617 19830801 19830927 19840206

The oligomers Ar(PY)w, Ar(OC6H4-p-COY)w, or Ar(OC6H4-p-COQCOY)w (Ar = an aromatic moiety; P = amide, ether, ester; Q = an organic divalent residue of a diacid halide; Y = maleimide or phthalimide derivative-substituted phenyl; w = 3, 4) giving crosslinked products with good heat resistance are prepared by reacting a halo-substituted Ar moiety with phenol in an Ullmann ether synthesis in the presence of a base and an Ullmann copper catalyst, and further reacting the resulting aryl ether intermediate with a diacid halide under Friedel-Crafts conditions. The oligomers when cured as composites result in heat-resistant products without the drawbacks of conventional epoxy composites.

⑲ 日本国特許庁(JP)

10 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭64-6258

(5) Int_Cl.4 C 07 D 207/452 209/48 209/76 491/08	識別記号	庁内整理番号 7242-4C 7306-4C 7306-4C 7430-4C 8615-4C※	⊕ 公₽		
495/18		8615-4C※ 審査請求	未請求	請求項の数 31	(全11頁)

^図発明の名称 多次元形態を有する架橋可能オリゴマー

②特 顧 昭63-595

②出 願 昭63(1988)1月5日

優先権主張 @1987年1月5日@米国(US)@000605

69発 明 者 ハイマン アール・ル アメリカ合衆国カリフオルニア州イーステイツ・ローリン

ボウイツツ グ ヒルズ, コーラル トリー レーン 26

砂発 明 者 クライド エイチ。シ アメリカ合衆国ワシントン州ベレビユー,エス。イー。フ

エパード オーティフィフス ブレース 12806

⑪出 顋 人 ザ ボーイング カン アメリカ合衆国 ワシントン州,シアトル,イースト マ

パニー ージナル ウエイ サウス 7755

砂代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

最終頁に続く

明 細 有

1.発明の名称

多次元形態を有する架橋可能オリプマー

2. 特許請求の範囲

(1)

Ar は芳香族部分であり、

Pはアミド、エーテル、エステルまたは

11 は1 または2 であり、

Rは原子価4を有する有機基であり、

ZH

てあり、

R₂ は低級アルキル、低級アルコキシ、アリール、 フェニルまたは置換されたアリールの何れかで あり、

」は0、1または2であり、

Gは -CH2- 、 -S- 、 -O- または -BO2- であり、 Bはアリルまたはメタリルであり、

Qは

3

からなる群から**送ばれる、特許請求の範囲第**1項 のオリプマー。

(3) AT がフエニル、ピフエニル、アザリニル、 ナフチルまたは式

NH-R2-NH

(式中、 Rz は 1 個~ 1 2 個の炭素原子を含有する 2 価の炭化水素残基である)

のトリアジン誘導体からなる群から選ばれ、かつ Ar がトリアジン誘導体の場合、 P が NHCO- で ある、特許請求の範囲第1項のオリゴマー。

(4) AT がフエニル、ピフエニル、アザリニル、 ナフチルまたは式

(式中、 Rz は 1 個~ 1 2 個の炭素原子を含有する 2 価の炭化水素残蓄である)
のトリアジン誘導体からなる群から選ばれ、そして

からなる群から選ばれた恭であり、

q は -802-、 -CO-、 -S- または -(CF3)2C- である)

からなる群から選ばれた化合物を含むことを特徴 とする、多次元形態を有する架橋可能オリゴマー。

(2) 化合物が

Ar - (P - Y)w

4

Ar がトリアジン誘導体の場合、 P が -NHCO-である、特許請求の範囲第2項のオリゴマー。

- (5) AI がフェニル、ピフェニル、ナフチルまた はアサリニルからなる群から選ばれる、特許請求 の範囲第 1 項のオリゴマー。
- (6) Ar がフエニルであり、そして w が 3 または 4 である、特許請求の範囲第 1 項のオリゴマー。
- (7) 通切な線維布および特許請求の範囲第 1 項の オリゴマーの有効量を含むプレブレグ。
- (8) 特許請求の範囲第1項の硬化されたオリプマーを含む複合材料。
- (9) 特許請求の範囲第7項の硬化されたプレプレ グを含む複合材料。
- COI Pが NHCO- である、毎許請求の範囲第2項のオリゴマー。
- W Pが-CONH-である、特許請求の範囲第2項のオリゴマー。

であり、かつ R がピロメリト酸二無水物、ペンプフェノンテトラカルポン酸二無水物または 5 - (2 ・ 4 ・ ジケトテトラヒドロフリル) - 3 ・ メテル・3 - シクロヘキセン・1 ・2 - ジカルポン酸無水物である、特許調水の範囲第 2 項のオリゴ

13 Y が

からなる群から選ばれる、 特許請求の範囲第 2 項のオリプマー。

QQ R₁ が 🕞 OH である、特許請求の範囲第 13

7

であり、そしてwがるである、特許請求の範囲第 18項のオリゴマー。

Ø) 化合物が

からなる群から選ばれる、 特許請求の範囲第 1 項のオリゴマー。

(2) Ar がフェニル、ピフェニル、ナフチルまた はアザリニルからなる群から選ばれる、特許請求 の範囲第20項のオリゴマー。

(2) Z 2¹

そして▼が3である、特許請求の範囲第21項の

Arがフェニルであり、そして wがるまたは4 である、特許請求の範囲第2項のオリゴマー。24 2 が

項のオリゴマー。

W □が2である、特許請求の範囲第1項のオリ ゴマー。

06) 化合物が

からなる群から選ばれる、 特許請求の範囲第 1 項 のオリゴマー。

Q1 Ar がフェニル、ピフエニル、ナフチルまた はアザリニルからなる群から選ばれる、特許請求 の範囲第16項のオリゴマー。

CB AI がフェニルであり、そしてwがるまたは 4 である、特許請求の範囲第16項のオリゴマー。 CB Z が

8

からなる群から退はれる、特許請求の範囲第23 項のオリゴマー。

四 適切な溶媒中において不活性雰囲気下に AI-NB。少なくとも 1 モルを Y-COX 少なくとも ▼ モルと反応させることを特徴とする、一般式

Ar
$$-$$
(NHCO $-$ Y) $_{w}$

〔式中 Ar は芳香族部分であり、 wはるまたは 4 であり、

ロは1または2であり、 卫柱

てあり、

Rz は低級アルキル、低級アルコキシ、アリー ル、フエニルまたは世換されたアリールの何 れかであり、

1 1

$$(R_{1})_{1} \underbrace{\begin{pmatrix} C \\ K_{2} \end{pmatrix}_{1}}_{C} N - \underbrace{\begin{pmatrix} R_{1} \\ K_{2} \end{pmatrix}_{1}}_{C} \underbrace{\begin{pmatrix} C \\ K_{1} \\ K_{2} \end{pmatrix}_{2}}_{C} N - \underbrace{\begin{pmatrix} C \\ K_{2} \\ K_{2} \\ K_{3} \\ K_{4} \\ K_{5} \\ K_{5} \\ K_{7} \\ K$$

てあり、

R₂ は低級アルキル、低級アルコキシ、アリー ル、フェニルまたは世換されたアリールの何 れかでもり、

jは0、1または2であり、

のは -CE₂- 、 -8- 、 -0- 主たは -BO₂- である) のオリプマーの製造方法。

の 通切な溶媒中において不活性雰囲気下に・ Ar (NHz)♥ 少なくとも1モルをR盖を含有する二 無水物少なくともマモルシよび Y-NHz 少なくとも

jは D、1 または 2 でもり、そして G は -CH2- 、 -S- 、 -O- または -SO,- である) のオリゴマーの製造方法。

03 適切な溶媒中において不活性雰囲気下に Ar-COX 少なくとも1モルを Y-NH2 少なくともw モルと反応させることを特徴とする、一般式 Ar-(CONH-Y)w

〔式中、 Ar は芳香族部分であり、 ₩は3または4であり、

үн (2)ь (Ө) тэр.

aは1または2であり、 2 H

1 2

ルと反応させることを特徴とする、一般式

〔式中、 Ar は芳香族部分であり、 ₩は3または4であり、

11は1または2であり、 z t

てあり、

R は原子価 4 を有する有機基であり、
R1 は低級アルキル、低級アルコキシ、
アリール、フェニルまたは置換された
アリールの何れかであり、
j は 0、1または 2 であり、
G は -CH2-、-8-、-0-または -802-で
ある)

のオリゴマーの製造方法。

DB (a) DMAC中で塩基⇒よびウルマン鍋放鉄の

1 5

てあり、

R3 は低級アルキル、低級アルコキシ、 アリール、フエニルまたは置換された アリールの何れかであり、 1 は 0 、 1 または 2 であり、 G は -CB2- 、 -S- 、 -O- または -802- で 存在下にクルマンエーテル合成においてハロゲン 置換された Ar 部分をフェノールの少なくとも化 学量論量と反応させて、プリールエーテル中間体 を形成し、次いて

(b) 適切な溶鉄中においてフリーデル・クラフッ条件下に、アリールエーテル中間体を Y-COX の少なくとも化学量論量と反応させて、オリゴマーを生成することを特徴とする、一般式

(式中、Ar は芳香族部分であり、 wはるまたは4であり、

nは1または2であり、 2は

1 6

ある)

のオリゴマーの製造方法。

四 (a) DMAC 中で塩基およびウルマン鍋触機の存在下にウルマンエーテル合成においてハロゲン 置換された Ar 部分をフェノール少なくとも化学 量論量と反応させて、アリールエーテル中間体を 形成し、次いで

(b) 適切な溶媒中でフリーデル・クラフツ条件下に、アリールエーテル中間体を一般式 xoc-q-cox の二酸ハロゲン化物の少なくとも化学量論量かよび (2)エー の少なくとも 化学量論量と反応させて、オリゴマーを生成することを特徴とする、一般式

〔式中、Ar は芳香族部分であり、 w はるまたは 4 であり、

11 は1 または2 であり、

ZH

$$(R_2)_{1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(R_1)_{1} \xrightarrow{\overset{\circ}{\downarrow}} (R_1)_{1} \xrightarrow{\overset{\circ}{\downarrow}} (R_1)_{$$

てあり、

Q は二酸ハロゲン化物の有機 2 価の残差 であり、

R1 杜低級アルキル、低級アルコキシ、

1 9

出発原料の硬化によつて製造された高性能耐熱性 複合材料が必要とされている。

発明の要約

その硬化温度を大いに越えるガラス転移温度を 有する複合材料は、「市販の」出発原料の総合に よつて形成された多次元オリゴマーから製造でき る。

本発明の1面によれば、

Ar - (P-Y) w ;

> AI は芳香族部分であり、 Pはアミド、エーテル、エステルまたは

Tリール、フエニル、または置換され たTリールの何れかであり、

jは0、1または2であり、かつ gは-CH₂-、-8-、-0-または-80₂-で ある)

のオリプマーの製造方法。

301 特許請求の範囲第28項の方法の生成物。

(10) 特許訓求の範囲第29項の方法の生成物。

3.発明の詳細な説明

技術分野シよび発明の背景

本発明は、ハブおよび多数の放射アームを含み、各アームの末端が架橋性末端キャップ部分の周囲 にある多次元オリゴマーに関する。 このような化 合物は、比較的低分子量を有するが、 高温におい て有用である高性能複合材料に硬化する。

エポキシ樹脂は、比較的安価であり、しかも使用しやすいから今日複合材料工業を支配している。 しかしながら、エポキシ樹脂は、低熱安定性を有 し、そして脆くなりやすい。エポキシ樹脂を使用 できない条件において有用な、安価な「市販の」

2 0

Y I

11 は1 せたは2 であり、

z H

$$(R_3)_{j} \xrightarrow{\stackrel{\circ}{\underset{c}{\stackrel{\circ}{\underset{c}{\stackrel{\circ}{\underset{c}{\stackrel{\circ}{\underset{c}{\stackrel{\circ}{\underset{c}{\stackrel{\circ}{\underset{c}{\stackrel{\circ}{\underset{c}{\stackrel{\circ}{\underset{c}{\stackrel{\circ}{\underset{c}{\stackrel{\circ}{\underset{c}{\stackrel{\circ}{\underset{c}{\stackrel{\circ}{\underset{c}{\stackrel{\circ}{\underset{c}{\stackrel{\circ}{\underset{c}{\stackrel{\circ}{\underset{c}{\stackrel{\circ}{\underset{c}}{\stackrel{\circ}}{\stackrel{\circ}}{\stackrel{\circ}{\underset{c}}{\stackrel{\circ}}}{\stackrel{\circ}}{\stackrel{\circ}}{\stackrel{\circ}}{\stackrel{\circ}}{\stackrel{\circ}}{\stackrel{\circ}}{\stackrel{\circ}}{\stackrel{\circ}}{\stackrel{\circ}}}{\stackrel{\circ}}{\stackrel{$$

てあり、

R は原子価4を有する有根基であり、 B1 は低級アルギル、低級アルコキシ、

アリール、フェニルまたは置換された アリール(ヒドロキシルまたはハロ筐 換基を含む)の何れかであり、

jは0、1または2であり、

Bはアリルまたはメタリルであり、

- G は -CH2- 、 -8- 、 -0- または -802- で あり、
- Qは原子価2の有機基であり、そして

2 3

からなる群から選ばれた化合物が好ましく、

q は -802- 、 -co- 、 -5- または -(CFg)2C-であり、そして -802 または -co- が好 ましい)

からなる評から選ばれた化合物を含むことを特徴とする、多次元形態を有する架構可能なオリゴマーが提供される。説明されるように、これらのオリゴマーは、連鎖延長蓋(Q)を有するかあるいは有せずに芳香族ハブシよび通切な宋端キャップ部分の紹合により、高熱安定性の短アーム多次元オリゴマーを与えることによつて製造される。

発明の詳細な記載

オリゴマーの架構にかける多次元形態によつて、

2 4

本発明の特に好ましいオリゴマーは、一般式

(式中、 Ar は芳香族 基であり、

Yは架構性末端キャップであり、

Pは-CONH-、

-NHCO- ,

てある)

を有する。

架橋性末端キャップ (Y) は式

$$(z)_{\overline{h}}$$

〔式中、立は1または2であり、

2 11

$$Z=(R_1)J$$

$$C$$

$$C$$

$$R_1)J$$

$$C$$

$$C$$

$$C$$

$$C$$

$$C$$

$$C$$

$$C$$

$$C$$

2 7

い末路中ヤツプとしては、

〔式中、 n は 1 または 2 (好ましくは 2) であり、 j は 0、 1 または 2 (好ましくは 1) であり、

G および Ri は前に定義された通りであ

る (個し R1 は 〇 のH) が好ましい))

がある。

これらの多次元オリプマーは、不活性雰囲気に おいて芳香族ハプ単量体と末端キャップ反応体と

$$(R_1)_j \xrightarrow{C}_{C}_{M_0} V - (R_1)_j \xrightarrow{M_0}_{C}_{C}_{C} V - C$$

てあり、

R: は低級アルキル、低級アルコキン、 アリールまたは微換されたアリール (任意の世換可能水素上にヒドロキン ルまたはハロ・微換器を含む) の何れかであり、

1 は 0 、 1 または 2 であり、そして G は -CH₂- 、 -S- 、 -O- または -SO₂- で ある)

を有するフエニルイミドが好ましい。最も好まし

2 8

の、縮合によつて製造される。例えば、ハプは

ハブ (Ar) 前駆物質は、フェニル、ナフチル、ピフェニル、アザリニル(メラミン共を含む)アミンまたは酸ハロゲン化物あるいは岡本に特許証の発行された米国併許餌 4.5 7 4.1 5 4 号明細書

特開昭64-6258(9)

(これを参照することにより本明細書に組み入れる) に記載された一般式

(式中、Rx は 1 個~ 1 2 個の炭素原子を含有する 2 価の炭化水泵残塞である(かつ好ましくはエチレン))

のトリアジン誘導体からなる群から選ばれるのが 好ましい。

実質的に化学量論量の反応体を、適切な溶性中にかいて不活性雰囲気下に通常混合して結合を行う。反応混合物を、必要に応じて加熱して、反応を完了できる。オリゴマーの何れかを用いて、通切な溶性中のオリゴマーを通切なプレプレグ化材料に適用することによつてプレプレグを形成でき、そしてプレプレグは、高温にかいて従来の真空袋結技術にかいて硬化して、その硬化温度を越える

3 1

使用品度を有する複合材料を生成できる。 架橋性末端キャップは、 化学誘導または 加熱によつて硬化し、複合材料を複雑な三次元網目に明らかに結合して、硬化温度より高い熱安定性を有する生成物を生成する。

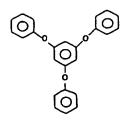
の化合物は、またさらに説明するようにウルマン エーテル合成、次いてフリーデル・クラフツ反応 を用いても合成できる。

ととてなは

3 2

(式中、gは-802、-co-、-s-または-(CP3)2-であり、好ましくは-802-または-co-である) である。

Cu ウルマン触進上で、塩基 (Na OH) を用いて、DMAC 中でハロゲン世換ハブをフェノールと反応させて、エーテル結合に対してパラの活性水素を有するエーテル「スター」を生成するのが好ましい。酸ハロゲン化物官能性をもつて停止した末端キャンプは、フリーデル・クラフツ反応においてこれらの活性アリール基と反応して訊まれる生成物を生成できる。例えば、ウルマンエーテル反応においてトリクロロペンセン1 モルをフェノール約3モルと反応させて、一般式



の中間体を生成できる。

次いて、この中間体を(Y)-cocL約るモルと反応 させて、最終の架構可能のエーテル/カルポニル オリゴマーを生成できる。

同様に Ar {o-co-q-co-Y} w 化合物を形成するために、ハナは、好ましくはウルマンエーテル合成にかいてハロゲン置換されたハナをフエノールと反応させて、 Ar—{o}co—Y) w 化合物のエーテル中間体を生成することによつて延長される。この中間体を、フリーデル・クラフン反応にかいて、式 Xox-q-cox の二酸ハロゲン化物かよび式

(2)』(ひ)の末端キャップの適切な化学量論量と

3 5

(式中、Bはアリルまたはメタリルであり、 かつ

1は1または2である)

の末端キャンプを有する世換された、 不飽和二現 式イミドから形成された重合体が配載されている。

とれらの二環式イミド末端キャップは、アミンとの総合によつて類似の無水物から製造され、そして DONA (ジメチルオキシナジック (dimethyloxynadic)) かよびナジック (nadic) キャップの間の位度範囲にかいて硬化するオリゴマーを与える。

本発明のジイミドオリゴマーを形成するために、 本質的に任意の二無水物(脂肪族または芳香族) を使用できるが、ピロメリト酸二無水物またはペ ングフェノンテトラカルポン散二無水物のような 進合して、所望の連鎖延長されたエーテル/カル ポニルスターかよびスターパスト(star-burst) オリゴマーを生成する。

末端キャンプ (Z) は異なったとととととという。 は異なったととなったととなったととなったという。 多数にははいったという。 多数にははいったという。 かんにはなったという。 かんにはなったという。 かんにはなったという。 かんにはなったという。 かんにはなったという。 かんによったい はんしょう はんしん はんしょう はんしん はんしんしん はんしん はんしんしん はんしん はんしんしん はんしん はんしん はんしん はんしん はんしん はんしんしん はんしん はんしん はんしん はんしん はんしん はんしん はんしん はんしんしん はんしん はんし

米国特許銀 4.6 B 4.4 3 7 号明細書を参照する ことにより本明細書に組み入れる。この特許明細 書には、式

3 6

芳香族二無水物は、コスト、便利さおよび硬化された複合材料の熱安定性のために好ましい。脂肪族二無水物を用いる場合、二無水物は5 - (2,4-ジケトテトラヒドロフリル) - 3 - メチル・3 - シクロヘキセン - 1,2 - ジカルボン酸二無水物(MCTC)が好ましい。

式 (Z)」() の末端キャップは、米国特許

第4.604.437号明細客に概認された方法で、ペンズアミンのようなアミンで置換されたペンゼンを無水物と反応させることによつて製造される。 前駆物質無水物の1製造方法は、米国特許 第3.105.839号明細書に記載されている。

好ましい題様が示され、そして記載されているが、技術の通常の熟練を有する者は本発明の概念から逸脱することなく記載された様に行い得る変形、修正または変更が認識されよう。

従つて、 記載は自由に解釈されなければならず、 また限定が関連先行技術の回避に必要でない限り、 特許請求の範囲は記載された態様に限定されては 代理人 浅 村 哈

3 9

第1頁の続き		
@Int_Cl_4	識別記号	庁内整理番号
// C 08 F 22/40	C G C C G D	
38/00 C 08 J 5/24	MNE MPU CEZ	8620—4J 7167—4J 6363—4F